

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56-65630

⑫ Int. Cl.³
B 01 J 20/26
A 41 B 13/02
A 61 F 13/18
B 01 J 20/28

識別記号

厅内整理番号
7203-4G
7149-3B
6617-4C
7203-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 吸収材

⑮ 特 願 昭54-141880
⑯ 出 願 昭54(1979)10月31日
⑰ 発明者 鈴木磨
川之江市川之江町2666
⑱ 発明者 渡部利彦
川之江市川之江町2965-2
⑲ 発明者 楠原幸一

奈良市二名町5049-7

⑳ 発明者 増田房義
京都市右京区鳴滝音戸山町11-
22
㉑ 出願人 三洋化成工業株式会社
京都市東山区一橋野本町11番地
の1
㉒ 出願人 ユニ・チャーム株式会社
川之江市金生町下分182番地

明細書

1. 発明の名称

吸収材

2. 特許請求の範囲

(1) 均一に分散された水不溶性の吸水性樹脂(I)と繊維集合体(II)との混合体であつて、該混合体が1個当たりの重量が0.5g以下に分割されている、見掛け比重が0.1g/cm³以上の中状塊からなることを特徴とする吸収材。

(2) 中状塊1個当たりの重量が0.001~0.5gである特許請求範囲第1項記載の吸収材。

(3) 混合体中の(I)と(II)との重量比が(I):(II)=100:1~1400である特許請求範囲第1項記載の吸収材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸収(吸収および吸水を意味する。吸水で代表されることもある。)材に関する。さらに詳しくは、高吸水性能を有する水不溶性樹脂を保持した繊維集合体の中状塊よりなる吸収材に関する。

最近、高吸水性能を有する樹脂が生理用ナプキンや紙おむつなどのディスポーザブル用途に応用され、広く普及のぎざしがある。しかしながら高吸水性樹脂は一般に粉末状なので取り扱いが難しく、用途ならびに用い方に限定を受ける。これを商品化する方法としてシート化または繊維状化する方法が開発されている。しかしながら吸水性樹脂は吸水するとゲル化するので、湿润時に極端にシート強力は低下し、シート形状を保持することがむつかしく単独で用いることは出来ない。また繊維状化したものも繊維と称するには強力が弱くもろいものである。

一方、この様な粉末状の吸水性樹脂を吸収紙や不織布などの支持体によりサンドイッチ構造にして固定化させる方法があるが、この方法は吸水性樹脂が支持体の間で圧着されているため、吸水性樹脂の吸収膨潤力を減殺し、本来の吸収力を十分発揮できない欠点を有する。

さらに吸水性樹脂を粉碎パルプのような繊維集合体と単に混和する方法があるが、この方法はサ

ントイツチ構造に比べ吸収力は向上するものの充分ではなく、かつ被吸収液の横方向への拡散が少ないため、吸収速度も不充分であるという欠点を有する。

本発明者らは、かかる欠点を解消し高吸水性樹脂の吸水機能を充分に発揮させ、かつ取り扱い容易な高吸水性樹脂包含吸収材を提供することを目的に種々検討した結果、意外にも粉末状の高吸水性樹脂と粉碎バルブのような繊維集合体との混合体のある特定の形状のものが極めて吸水力が大きく、かつ瞬時に吸水する性質を有することを発見して本発明に到達した。

すなわち本発明は、均一に分散された水不溶性の吸水性樹脂(I)と繊維集合体(II)との混合体であつて、該混合体が1個当たりの重量が0.5g以下に分割されている、見掛け比重が0.1g/cm³以上の房状塊からなることを特徴とする吸収材である。

本発明の吸水材は房状塊からなる。本発明において房状塊とは、長さの異なるカールした繊維が毛房のようにからんだものを意味し、とくに繊維

を叩解するときによく見られるものである。房状塊については「不織布要論」(三浦義人著、株式会社高分子刊行会発行、昭和48年5月15日発行)13頁に記載されており、これと同じものでよい。房状塊の大きさは通常0.1~1.0mm、好ましくは1~5mmである。また房状塊の形状はとくに限定されず、たとえば球状、橢円球状、角柱状、紡錘状があげられる。

本発明における吸収材は水不溶性の吸水性樹脂(I)と繊維集合体(II)との混合体である。

本発明において、混合体の一成分として用いられる水不溶性吸水性樹脂(I)としては、水溶性单量体および/または加水分解により水溶性となる单量体(A)と多糖類(B)および/または架橋剤(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行なうことにより得られる重合体があげられる。

水不溶性吸水性樹脂(I)の製造に用いられる(A)の水溶性单量体としては、少くとも1個の親水基(たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、

(3)

(4)

水酸基、エーテル基、アミド基、アミノ基、4級アンモニウム塩基)を有するモノエチレン性不飽和单量体があげられる。また加水分解により水溶性となる单量体としては少くとも1個の加水分解性基(エステル基、ニトリル基等)を有する单量体があげられる。(A)のうち好ましいものは水溶性单量体である。高い吸水性を与える点から好ましい水溶性单量体はカルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸塩基を含有する单量体、たとえば(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸トリメチルアミン塩、(メタ)アクリル酸トリエタノールアミン塩；および4級アンモニウム塩基含有单量体たとえばN,N,N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイロキシエチルアンモニウムクロリドである。

水不溶性吸水性樹脂の製造に用いられる(B)の多糖類としてはデンプン、セルロース、カラゲナン、グアーガム、アルギン酸ソーダがあげられる。デンプンとしては天然デンプンおよび変性デンプン

(α化デンプン、酸化デンプン、カチオン化デンプンなど)が、またセルロースとしては木材、葉、茎、シン皮、種子毛などから得られるセルロースおよび変性セルロース(カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースなど)があげられる。これらのうちで好ましいものは天然デンプンおよびα化デンプンである。

水不溶性吸水性樹脂の製造に用いられる(C)の架橋剤としては、(1)少なくとも2個の重合性二重結合(非共役)を有する化合物、(2)单量体(A)と反応し得る官能基少くとも1個と、重合性二重結合少くとも1個を有する化合物、たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基またはアミド基と反応しうる官能基を有するモノオレフィン性不飽和化合物、(3)单量体(A)と反応しうる官能基を少くとも2個有する化合物たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基またはアミド基と反応しうる基を有する多官能性化合物、(4)イオン架橋を形

(5)

(6)

成しうる多価金属化合物たとえばアルカリ土金属（カルシウム、マグネシウム等）および亜鉛の酸化物、水酸化物および弱酸塩（炭酸塩、酢酸塩等）があげられる。架橋剤(C)のうちで好ましいのはアルキレン($C_2 \sim C_6$)グリコール、もしくはポリオキシアルキレン($C_2 \sim C_4$)グリコール（分子量100以下）のジ（メタ）アクリレート、アルキレンビス（メタ）アクリルアミドおよびアルカリ土金属もしくは亜鉛の酸化物である。(A), (B), (C)以外にこれらと共重合しうる单量体（たとえばステレン、エチレン、プロピレン、ブテン）を共重合させることもできる。上記吸水性樹脂の製造に用いられる(A), (B), (C)の詳細、重合体の製造法、吸水性樹脂の具体例は特開昭58-149190号、特開昭51-125468号、特開昭52-25886号および特開昭52-59690号に記載されている。本発明において用いられる吸水性樹脂としては吸水能が少くとも 60 ml/g （好ましくは 70 ml/g 以上、とくに $100 \sim 500\text{ ml/g}$ ）のものが適している。多糖類(B)：单量体

(8)

(A)：架橋剤(C)の割合（重量比）は通常 $100 : 10 \sim 300 : 0.0001 \sim 20$ 好ましくは $100 : 50 \sim 1,000 : 0.001 \sim 10$ 、さらに好ましくは $100 : 100 \sim 500 : 0.01 \sim 5$ である。上記(A)と(B)および(C)以外の吸水性樹脂としては(A)と(B)とを重合させたもの、たとえばデンブンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロースーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物など；(A)と(C)との共重合体たとえばジビニル化合物（メチレンビスアクリルアミドなど）で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋されたスルホン化ポリスチレン、架橋ボバール、特開昭52-14689号および特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステルー不飽和カルボン酸共重合体ケン化物および架橋ポリエチレンオキシドがあげられる。これらの吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。吸水性樹脂は通常、粉末状～粒状で使用される。粒子径としては通常 $10 \sim 800\text{ メッシュ}$ 、好ましくは $82 \sim 150\text{ メッシュ}$ である。

(9)

本発明で用いられる纖維集合体における纖維としては、天然纖維たとえば綿、羊毛、ジユート、木材バルブなど；半合成纖維たとえばビスコースレーヨン、アセテート、トリアセテートなど；合成纖維たとえばナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレンなど、およびこれらの纖維の混合体があげられる。これらの中でも木材バルブ、綿、羊毛、ビスコースレーヨンなどの親水性纖維が本発明の吸収材料としては好ましい。またとくに好ましいものは木材バルブ、コットンバルブおよびビスコースレーヨンである。纖維長はとくに限定されないが通常 $0.1 \sim 50\text{ mm}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 10\text{ mm}$ である。また纖維集合体の形体としては、バルブ状（軟塊状）、ステーブル状もしくはフィラメント状の形体があげられる。またウエブ、シート、マット状であつてもよい。

本発明における水不溶性樹脂(I)と纖維集合体(II)との混合体において、(I)と(II)との混合比率は重量基準で通常(I) : (II) = $100 : 1 \sim 1,000$ 、好ましくは(I) : (II) = $100 : 100 \sim 2,000$ で

ある。

本発明における水不溶性吸水性樹脂(I)と纖維集合体(II)とを混合する方法は、水不溶性吸水性樹脂が纖維集合体に均一に分散、混合する方法であればとくに限定されない。たとえば纖維集合体と吸水性樹脂とをミキサー、スクリュー回転式混合機などの混合機能を有する機械を用いて混合する方法；水または有機溶媒（メタノール、イソプロピルアルコール、アセトンなど）中に纖維集合体吸水性樹脂を分散させ、攪拌、混合後、濾過・乾燥する方法；纖維集合体をカード機などを用いて開織しジエット気流粉碎機などを用いて気流中で吸水性樹脂と混合する方法；またウエブ状、シート状、マット状の纖維集合体に吸水性樹脂を散布し、纖維集合体の下部より吸引して吸水性樹脂を該纖維集合体中に分散せしめる方法；あるいはウエブ状、シート状、マット状の纖維集合体上に吸水性樹脂を散布した後、これを開織する方法などがあげられる。上記の方法で纖維集合体(II)と吸水性樹脂(I)とを混合する場合、任意の段階で若干量の水

(9)

(10)

分を与えると、吸水性樹脂の表面が膨潤・軟化し繊維に強く固着させることができ、好ましい。

本発明において吸水性樹脂(I)と繊維集合体(II)との混合体の房状塊の製造方法はとくに限度はない。たとえば(1)(I)と(II)との混合体をウエーブ、シートまたはマット状にした後プレス機により圧縮しチップ状に切断する方法；(2)(I)と(II)との混合体に若干の水分を与えてミキサーなどで高速攪拌する方法(この場合水分で膨潤・軟化した吸水性樹脂に繊維が付着・凝集し房状塊を生成する。)；(3)(I)と(II)との混合体を上下運転速度の異なる2個のベルトコンベアーの間に置いてズリ応力をかける方法；(4)(I)と(II)との混合体を、水もしくは接着剤(アクリルエマルション、酢ビエマルションなど)をペインダーとしてシート状にした後、これを不均一に開撒する方法などがあげられる。

本発明において、吸水性樹脂(I)と繊維集合体(II)との混合物の房状塊は、その1個の重量が0.5g以下、好ましくは0.001～0.5gである。見掛け比重は0.1g/cm³以上、好ましくは0.8～2.9

(II)

房状塊を横層し、さらに他の支持体を重ねる方法さらに得られた横層物をニードルバンチ、プレス機などにより固定化する方法があげられる。

本発明の吸収材は水性液体、たとえば水、尿、血液、エマルションなどに接触した場合、房状塊中の繊維成分が水性液体を吸収して急速に膨潤すると同時に、房状塊中の吸水性樹脂もまた液体を吸収・膨潤し、この両者間で意外な相乗効果が現われる。すなわち吸収速度が繊維集合体または吸水性樹脂単独より大巾に高く、かつ吸収力および加圧保持力(一旦吸収した後、加圧した場合の保液能)もそれぞれ単独の場合よりも著しく増大する。本発明の吸収材は、シート状に横層した場合それぞれの房状塊の間に空間が存在するため、クッション性があり、また少量の吸収材でボリューム感を出すこともできる。また本発明の吸収材はその高い吸収力および加圧保持力のため、最終製品にした場合吸収材が少なくてよく、したがつて製品形態を小窓でき、原材料費の低減は勿論製品の保管費、運送費の低減にもなり大巾なコスト

/cm²である。1個の重量が0.5gより大または見掛け比重が0.1g/cm³未満の場合は、その吸収力および吸収速度が大きく低下し、繊維集合体と吸水性樹脂との単なる混合体と大差がない。房状塊には上記の1個当たりの重量および見掛け比重を満足するものばかりである必要はなく、通常このものが主体として含まれていればよい。

本発明の吸収材は多数個の房状塊より成る。その使用に際しては房状塊をそのまま従来の吸収材料(粉碎バルブ、吸収紙など)に代えて使用してもよく、また房状塊を成形した形体、たとえば房状塊をさらにシート状に成形した形体、または房状塊をさらに吸収紙、不織布などの支持体を用いてサンドイッチ状に成形した形状として使用してもよい。房状塊をさらにシート状に成形する方法としては、房状塊を層状に横層しさらに房状塊が移動しないようにニードルバンチ、プレス機などを用いて該横層物を固定化する方法があげられる。また房状塊をさらにサンドイッチ状に成形する方法としては、吸収紙や不織布などの支持体の上に

(II)

ダウンが可能である。

本発明の吸収材は紙おむつ、生理用ナプキン、医療用パッドなどに好適である。このほか工業用吸水・保水材(油水分離材、溶剤中の吸水材など)土壤保水材など種々の用途に使用することができる。

以下本発明を実施例によつて説明する。実施例において使用した吸水性樹脂(樹脂Ⅰ)は次の通りである。

樹脂Ⅰ

特開昭51-125468号の実施例4の方法に従つて、トウモロコシデンプン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、およびN,N'-メチレンビスアクリルアミドより製造した白色粉末状の水不溶性吸水性樹脂。本樹脂の吸水量はイオン交換水34.2ml/g、0.9%NaCl 77ml/g、吸水速度1.0ml/g時1秒以下、5.0ml/g時1.82秒加圧保持量32.8ml/gであつた。(測定法は実施例9に記載)

実施例1

フラツフバルブ 100% および樹脂 I , 80% をジエット気流粉碎機を用いて混合し、これを 2 ムのメタノールに分散させた後、1 ミの水平な金網 (100 メッシュ) 上に均一に注いで漉過し、これを 80°C, 3 時間循風乾燥してウエブ状の混合体を得た。この混合体をプレス機により 5 Kg/ 壓にて加圧後、カッターにより 8 mm × 8 mm の角状に裁断し、房状塊状の吸収材 [A] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり平均 0.024 g, 見掛け比重は 0.619/cm であつた。

実施例 2

実施例 1において、樹脂 I を 10% にしたほかは同様な操作により房状塊状の吸収材 [B] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり平均 0.021 g, 見掛け比重は 0.659/cm であつた。

実施例 3

実施例 1において樹脂 I を 20% にしたほかは同様な操作により房状塊状の吸収材 [C] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり平均 0.028 g, 見掛け比重は 0.669/cm であつた。

(16)

は 0.619/cm であつた。

実施例 4

実施例 1においてフラツフバルブの代りにコットンリントバルブ 100% を使用したほかは同様の操作により房状塊状の吸収材 [F] を得た。房状塊は 1 個当たり 0.020 g, 見掛け比重は 0.609/cm であつた。

実施例 5

実施例 1においてプレス機の圧を 1 Kg/cm にした他は同様の操作により房状塊状の吸収材 [G] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり 0.008 g, 見掛け比重は 0.189/cm であつた。

実施例 6

実施例 1で得られた本発明の吸収材 [A] 20 g を秤量は 20 g/ ポのレーヨン不織布 100 cm 上に均一に散布し、さらにもう一枚のレーヨン不織布を重ねて囲りをミシンかけしてシート状の吸収材 [H] を得た。

実施例 7

実施例 1～8 で得られた吸収材 [A] ～ [H]

実施例 8

実施例 1と同様にフラツフバルブ 100% および樹脂 I , 80% をジエット気流粉碎機を用いて混合し、これを 2 ムのメタノール / 水混合溶媒 (メタノール / 水 = 8 / 2 容積比) 中に分散させた後、1 ミの水平な金網 (100 メッシュ) 上に均一に注いで漉過し、これを 80°C, 3 時間循風乾燥してウエブ状の混合体を得た。この混合体に 20% の水を均一に噴霧した後、長さ 5 m, 幅 50 cm の 2 本のベルトコンベヤーを上下に重ね、上方のベルトコンベヤーを 1 m/ 分、下方を 5 m/ 分の速度で運転して、2 本のコンベヤーの間に上記の水を噴霧した混合体を投じて、房状塊状の吸収材 [D] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり平均 0.27 g, 見掛け比重は 0.149/cm であつた。

実施例 9

実施例 1においてフラツフバルブの代りにビスコースレーヨン繊維 100% を使用したほかは同様の操作により房状塊状の吸収材 [E] を得た。房状塊の重量は 1 個当たり 0.022 g, 見掛け比重

(17)

について、吸水速度、イオン交換水および 0.9% NaCl 水溶液の飽和吸水量、5 Kg 荷重下での加圧保持量を測定し、表 - 1 に示すような結果を得た。なお比較例 1 としてフラツフバルブ単独、比較例 2 としてフラツフバルブ 100% と樹脂 I , 80% を実施例 1 と同様の操作により作成した混合体についてもそれぞれ測定した。

吸水速度および飽和吸水量の測定は、各吸水材 1 g を 100 メッシュ節上に乗せて水中に投与し 5 秒、10 秒、25 秒、50 秒、75 秒、15 分 25 分後に取り出し、濾紙上に 1 分間放置後、重量を測定して吸水量 (ml/g) を求め、吸水量と時間の関係をプロットして各吸水速度ならびに飽和吸水量を求めることにより行なつた。また加圧保持量は、吸水材各 1 g を 100 cm の 100 メッシュ節上に均一に敷いて水中に 15 分間投入した後、取り出して濾紙上に乗せさらに節と同形のアクリル板を膨潤した吸水材の上に乗せ、その上に 5 Kg の分銅も置いて 4 分後に重量測定を行なうことにより求めた。

(18)

表 - 1

特開昭56- 65630(6)

吸収材	吸水速度(秒)		飽和吸水量(ml/g)		加圧保持量 (ml/g)
	10ml/9時	50ml/9時	イオノ交換水	0.9%NaCl	
実施例1 [A]	<1	2.1	136	41	108
" 2 [B]	<1	1.1	46	23	42
" 3 [C]	<1	1.8	98	35	75
" 4 [D]	<1	4.2	102	42	86
" 5 [E]	<1	2.6	104	43	81
" 6 [F]	<1	2.8	141	46	129
" 7 [G]	<1	2.1	113	45	101
" 8 [H]	<1	2.7	127	41	105
比較例1	<1	-	14	18	6
" 2	2.1	21.5	92	29	24

4 図面の簡単な説明

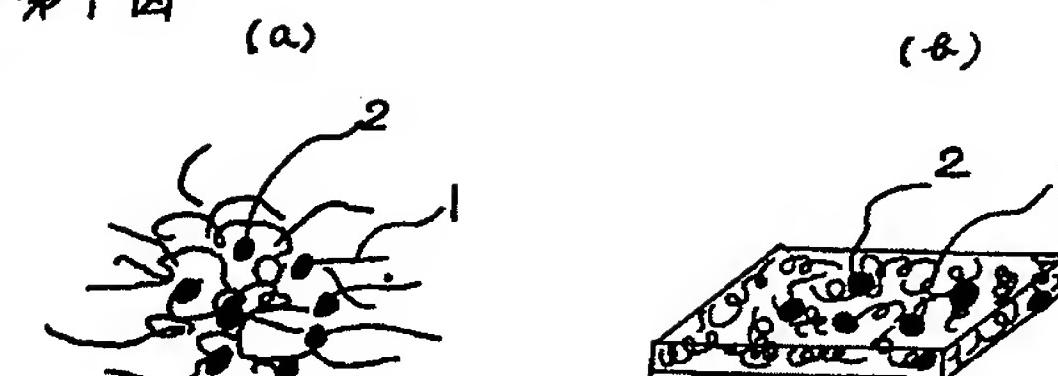
(a)(b)
第1図は本発明における房状塊の拡大斜視図、
2図は房状塊をさらにシート状に成形したものの斜
視図である。図中(1)は繊維集合体、(2)は吸収性樹脂
(3)は房状塊を示す。

特許出願人 ユニチャーム株式会社
三洋化成工業株式会社



(19)

第1図



第2図

